

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-231803

(43)Date of publication of application : 19.08.2003

(51)Int.Cl.

C08L 69/00
C08J 5/00
C08K 5/13
C08K 5/1535
C08K 5/3475
C08K 5/524
G02C 7/02

(21)Application number : 2002-032926

(71)Applicant : MITSUBISHI ENGINEERING
PLASTICS CORP

(22)Date of filing : 08.02.2002

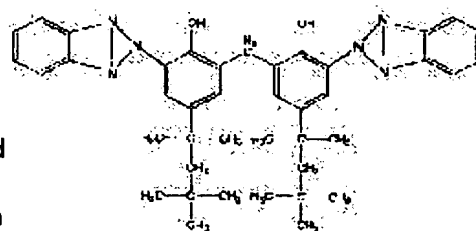
(72)Inventor : HIRAI YASUHIRO
YAMAZAKI TOSHIHIKO
OKAZAKI KAZUO

(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aromatic polycarbonate resin composition having excellent ultraviolet absorbing power, weather resistance, mold stain resistance, impact resistance, heat resistance, color tone stability and transparency.

SOLUTION: The aromatic polycarbonate resin composition is obtained by mixing (a) 100 parts wt. of an aromatic polycarbonate resin with (b) 0.05-1 part wt. of an ultraviolet light absorber represented by structural formula (1) and (c) 0.01-2 parts wt. of a phosphite-based stabilizer. The aromatic polycarbonate resin has ≥ 300 ppm terminal hydroxy group concentration and ≤ 500 ppm remaining monomer amount.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-231803

(P 2003-231803A)

(43) 公開日 平成15年 8月19日 (2003. 8. 19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08L 69/00		C08L 69/00	4F071
C08J 5/00	CFD	C08J 5/00	4I002
C08K 5/13		C08K 5/13	
5/1535		5/1535	
5/3475		5/3475	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-32926 (P 2002-32926)

(22) 出願日 平成14年 2月 8日 (2002. 2. 8)

(71) 出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式
会社

東京都中央区京橋一丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 平井 康裕

神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター内

(74) 代理人 100077573

弁理士 細井 勇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

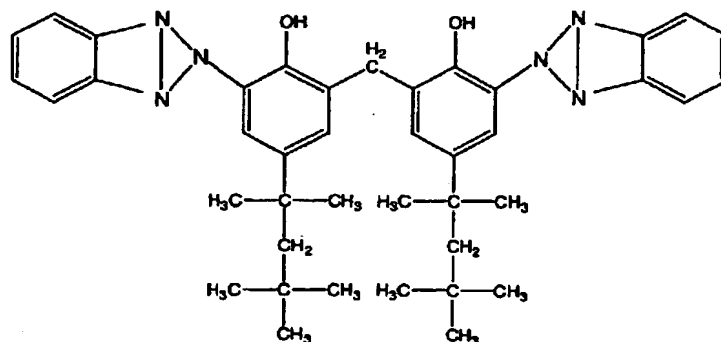
(57) 【要約】

【目的】 紫外線吸収能および耐候性、金型汚染性に優れ、耐衝撃性、耐熱性、色調安定性、透明性に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 (a) 芳香族ポリカーボネート樹脂 100 重量部に対して、(b) 下記構造式 (1) で示される紫外線吸収剤 0.05~1 重量部、(c) 亜リン酸エステ

ル系安定剤 0.01~2 重量部、を配合してなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物であって、上記芳香族ポリカーボネート樹脂が、その末端水酸基濃度が 300ppm 以上であり、かつ、残存モノマー量が 500ppm 以下のものであることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【化 1】



(1)

【特許請求の範囲】

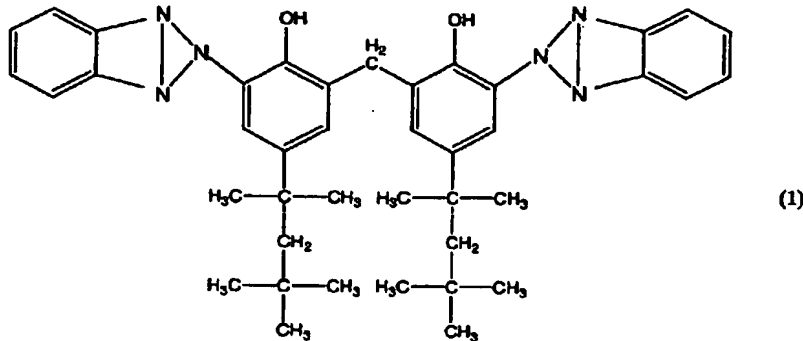
【請求項1】 (a) 芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、

(b) 下記構造式(1)で示される紫外線吸収剤0.05～1重量部、

(c) 亜リン酸エステル系安定剤0.01～2重量部、

を配合してなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物であって、上記芳香族ポリカーボネート樹脂が、その末端水酸基濃度が300ppm以上であり、かつ、残存モノマー量が500ppm以下のものであることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【化1】



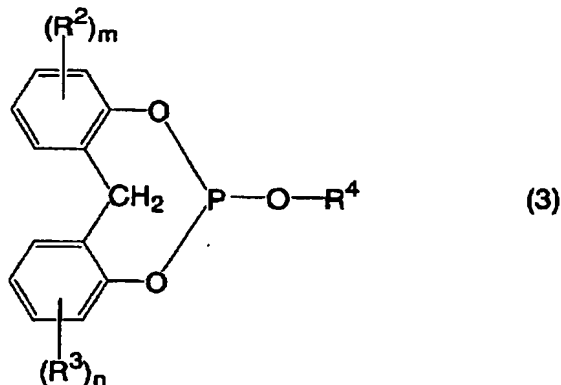
【請求項2】 (c) 亜リン酸エステル系安定剤が下記一般式(2)および/または下記一般式(3)に示される化合物であることを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【化2】



(R¹ は、置換基を有してもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す)

【化3】



(R¹～R⁴は、それぞれ置換基を有してもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表し、m及びnは、それぞれ0～4の整数を表す。)

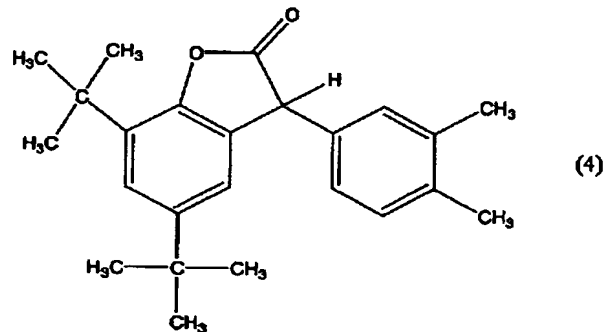
【請求項3】 芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、さらに(d) フェノール系抗酸化剤0.01～2重量部を配合してなることを特徴とする請求項1または請求項2記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、さらに(e) ベンゾフラノ-2-オン型化

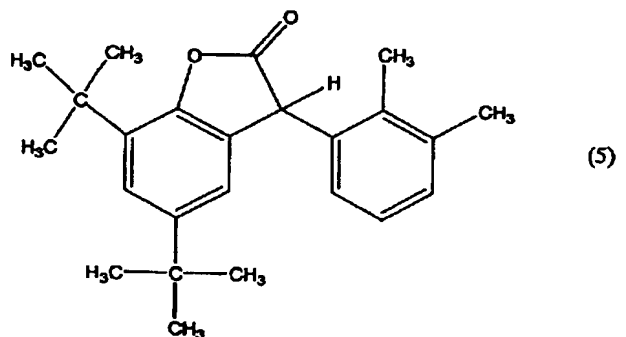
合物0.003～1重量部を配合してなることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 (e) ベンゾフラノ-2-オン型化合物が、下記構造式(4)または(5)で表される化合物、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項4記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【化4】



【化5】



【請求項6】 芳香族ポリカーボネート樹脂(a)が、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応により製造された芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のい

れかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物より製造されたものであることを特徴とする成形品。

【請求項8】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から製造されたものであることを特徴とするメガネレンズ。

【発明の詳細な説明】

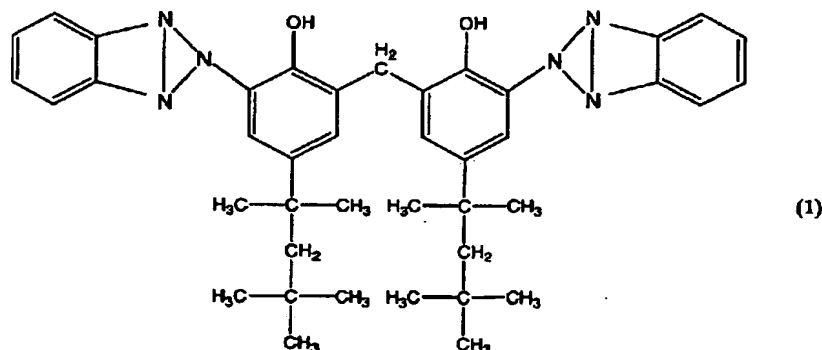
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。詳しくは、紫外線吸収能及び耐候性、金型汚染性、耐加水分解性に優れ、耐衝撃性、耐熱性、色調安定性、透明性に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物、及び該組成物から得られる成形品、特に該組成物から製造されるメガネレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート樹脂は、強度、剛性が大きく、また耐摩擦磨耗性が優れているので、例えば、自動車部品、各種精密機械部品等に広く用いられている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂は耐候性が十分ではなく、例えば、屋外での使用または蛍光灯照射下での室内使用においては、製品の変色あるいは強度の低下により使用が制限されていた。このため、従来から種々の光安定剤が単独であるいは数種組み合わせて用いられており、特にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤はその効果が比較的大きいので一般に用いられている。

【0003】 例えば、特開平9-291205号公報にはポリカーボネート樹脂100重量部とベンゾトリアゾリルフェノール基を2個有する紫外線吸収剤0.5～3重量部を配合してなる樹脂組成物より形成されたメガネレンズについて記載されている。しかしながら、この発明で使用される紫外線吸収剤は、従来の1個のベンゾトリアゾリルフェノール基を有する紫外線吸収剤に比べ、



(1)

【0008】 (2) 亜リン酸エステル系安定剤 (c) が下記一般式 (2) および/または下記一般式 (3) に示される化合物であることを特徴とする上記 (1) 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0009】

金型汚染性は改善されるものの紫外線吸収剤の添加量が多いため、金型汚染性は未だ十分に満足すべきものでない。

【0004】 また、特公平6-51840号公報にはポリカーボネート樹脂組成物100重量部に対して特定の構造で表されるアルキリデンビス(ベンゾトリアゾリルフェノール)化合物を0.001～5重量部添加された耐候性の改善されたポリカーボネート樹脂組成物が記載されているが、この公報では、前記紫外線吸収剤の添加により、高圧水銀灯による紫外線照射前後の黄色度の変化(ΔYI)が低下したことを示しているにすぎず、滞留成形性及び金型汚染性、耐加水分解性についてはなんら言及されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、紫外線吸収能及び耐候性、金型汚染性、耐加水分解性に優れ、耐衝撃性、耐熱性、色調安定性、透明性に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、

(1) (a) 芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、(b) 下記構造式(1)で示される紫外線吸収剤0.05～1重量部、(c) 亜リン酸エステル系安定剤0.01～2重量部を配合してなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物であって、上記芳香族ポリカーボネート樹脂が、その末端水酸基濃度が300ppm以上であり、かつ、残存モノマー量が500ppm以下のものであることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0007】

【化6】

【化7】



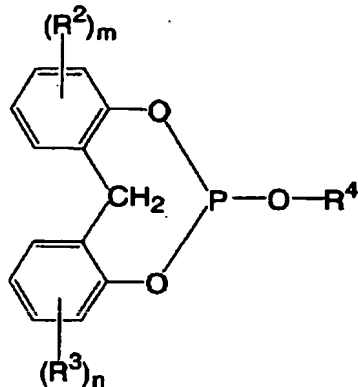
(2)

(R¹ は、置換基を有してもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素

基を表す)

【0010】

【化8】



(3)

(R¹~R⁴は、それぞれ置換基を有してもよい炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表し、m及びnは、それぞれ0~4の整数を表す。)

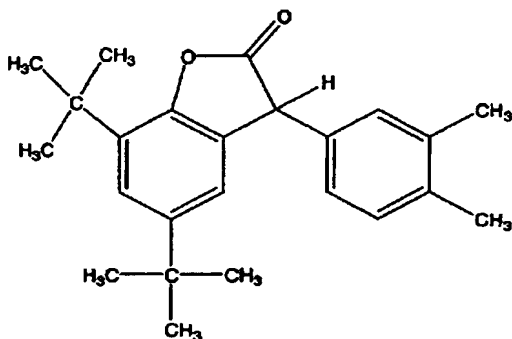
【0011】(3)本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、さらに(d)フェノール系抗酸化剤0.01~2重量部を配合してなることを特徴とする上記(1)または(2)記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0012】(4)また本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、さらに(e)ベンゾフラノ-2-オン型化合物0.003~1重量部を配合してなることを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0013】(5)ベンゾフラノ-2-オン型化合物(e)が、下記構造式(4)または(5)で表される化合物、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする上記(4)記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0014】

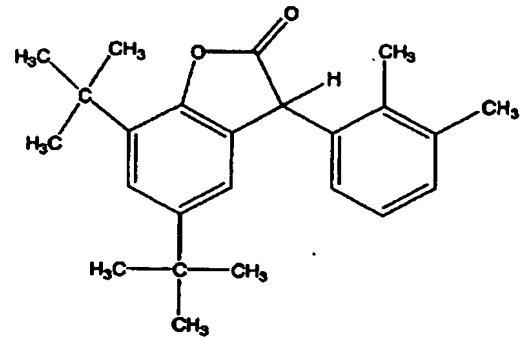
【化9】



(4)

【0015】

【化10】



(5)

【0016】(6)芳香族ポリカーボネート樹脂(a)が、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応により製造された芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0017】(7)また本発明は、上記(1)ないし

(6)のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物より製造されたものであることを特徴とする成形品に関する。

【0018】(8)さらにまた本発明は、上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から製造されたものであることを特徴とするメガネレンズに関する。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における芳香族ポリカーボネート樹脂(a)は、原料として芳香族ジヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルまたはホスゲンなどの炭酸結合を導入し得る化合物を用い、従来から知られている界面重縮合法、エステル交換法などによって製造することができる。このうち、エステル交換法によって製造されたものが好ましい。

【0020】芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通常ビスフェノールAと称される)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフェニル)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシ

フェニル) スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロロジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 5-ジエトキシジフェニルエーテルなどが例示される。これらの中でも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン [=ビスフェノールA] が好ましい。また、これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は単独で、または2種以上を併用して共重合体とすることもできる。

【0021】芳香族ポリカーボネート樹脂(a)の製造に用いられる他方の原料である炭酸結合を導入し得る化合物としては、ホスゲン、炭酸ジエステル類などが挙げられる。炭酸ジエステル類の具体例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、およびジトリルカーボネートなどの置換ジフェニルカーボネートなどが挙げられる。中でも好ましいのは、ジフェニルカーボネート、置換ジフェニルカーボネートであり、特に好ましいのはジフェニルカーボネートである。これらの炭酸ジエステル類は、1種、または2種以上を併用してもよい。

【0022】また、上記のような炭酸結合を導入し得る化合物と共に、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量でジカルボン酸類、またはジカルボン酸エステル類を使用することができる。このようなジカルボン酸類またはジカルボン酸エステル類としては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルなどが挙げられる。このようなカルボン酸類、またはカルボン酸エステル類を炭酸ジエステル類と併用した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

【0023】また、末端停止剤として、p-ターシャリーブチルフェノール、クミルフェノールなどのフェノール類、2-メトキシカルボニルフェニルベンゾエート、4-クミル安息香酸-(2'-メトキシカルボニルフェニル) エステル、2-エトキシカルボニルフェニルベンゾエート、4-(o-メトキシカルボニルフェニル) オキシカルボニル安息香酸-(2'-メトキシカルボニルフェニル) エステルなどのエステル類を、必要量使用することができる。

【0024】芳香族ジヒドロキシ化合物類と炭酸ジエステル類との混合比率は、所望の芳香族ポリカーボネート樹脂(a)の分子量と末端水酸基濃度により決められる。芳香族ジヒドロキシ化合物類1モルに対して、炭酸ジエステル類を等モル量以上とするのが一般的であり、好ましくは1.01~1.30モル、特に好ましくは1.01~1.20モルである。

【0025】エステル交換法により芳香族ポリカーボネート樹脂(a)を製造する際には、通常エステル交換触媒が使用される。エステル交換触媒としては特に制限はないが、主としてアルカリ金属化合物類、および/または

アルカリ土類金属化合物類が使用され、これらの触媒は、1種類、または2種以上を組み合わせる使用することができる。また、助触媒として塩基性ホウ素化合物類、塩基性リン化合物類、塩基性アンモニウム化合物類、またはアミン系化合物類などの塩基性化合物類を併用することもできる。

【0026】アルカリ金属化合物類の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩、酢酸塩、リン酸水素塩、フェニルリン酸塩などの無機アルカリ金属化合物類や、ステアリン酸、安息香酸などの有機酸類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、石炭酸、ビスフェノールAなどのフェノール類との塩などの有機アルカリ金属化合物類が挙げられる。

【0027】アルカリ土類金属化合物類の具体例としては、ベリリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムの水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩、酢酸塩などの無機アルカリ土類金属化合物類や、有機酸類、アルコール類、フェノール類との塩などの有機アルカリ土類金属化合物類などが挙げられる。

【0028】塩基性ホウ素化合物類の具体例としては、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素、ブチルトリフェニルホウ素、等のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、またはストロンチウム塩などが挙げられる。

【0029】塩基性リン化合物類の具体例としては、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、または四級ホスホニウム塩などが挙げられる。

【0030】塩基性アンモニウム化合物類の具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチ

ルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

【0031】アミン系化合物類の具体例としては、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、N、N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メチルイミダゾール、アミノキノリンなどが挙げられる。

【0032】これらエステル交換触媒のうち、実用的にはアルカリ金属化合物類、塩基性アンモニウム化合物類、塩基性リン化合物類が望ましく、特にアルカリ金属化合物類が好ましい。

【0033】触媒の使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物類1モルに対して、 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの範囲で選ぶことができる。特にアルカリ金属化合物類、アルカリ土類化合物類では、通常は芳香族ジヒドロキシ化合物類1モルに対して、 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$ モルの範囲で選ばれる。塩基性ホウ素化合物類、塩基性リン化合物類、塩基性アンモニウム化合物類またはアミン系化合物類などの塩基性化合物類では、芳香族ジヒドロキシ化合物類1モルに対して $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲で選ばれる。

【0034】触媒量が上記範囲より少ない場合には、所定の分子量、所望の末端水酸基量を有する芳香族ポリカーボネート樹脂(a)を製造するのに必要な重合活性が得られず、上記範囲より多い場合は、後記する環状オリゴマー量の増加、ポリマー色調の悪化、耐熱性の低下、耐加水分解性の低下や、ゲルの発生による異物量が増大するなど、好ましくない。

【0035】芳香族ポリカーボネート樹脂(a)の分子量は、粘度平均分子量(Mv)で20,000～50,000の範囲が好ましい。20,000未満では芳香族ポリカーボネート樹脂の機械的強度、さらにはレンズ成形後の耐衝撃性が低下するため、好ましくない。また、50,000以上では溶融粘度が高くなり過ぎて成形性に問題がある。上記範囲で好ましい粘度平均分子量は20,000～40,000であり、中でも特に好ましくは21,000～30,000である。なお、本発明において粘度平均分子量(Mv)は、塩化メチレンを溶媒とし、ウベローデ粘度計によって25℃の温度で極限粘度 $[\eta]$ を測定し、次式、すなわち、

$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (Mv)^{0.83}$ 、により算出した。

【0036】芳香族ポリカーボネート樹脂(a)の末端水酸基濃度は、300～2,000ppmの範囲が好ましく、さらに好ましくは350～1000ppm、特に好ま

しくは400～800ppmの範囲である。

【0037】本発明において芳香族ポリカーボネート樹脂(a)の末端水酸基濃度(ppm)は、Macromol.Chem.88 215(1965)に記載されている、四塩化チタンと酢酸を用いる比色定量法により測定することができ、ビスフェノールAを基準物質として次式、すなわち、末端水酸基濃度(ppm)=芳香族ポリカーボネート樹脂中の末端水酸基量($\mu\text{mol/g}$) $\times 17$ 、で算出することができる。

【0038】上記の特性を有する芳香族ポリカーボネート樹脂(a)は、前記芳香族ジヒドロキシ化合物類と、前記炭酸結合を導入し得る化合物類とを選び、通常は上記エステル交換触媒を使用して製造される。エステル交換反応を行う際には、140～320℃の温度範囲、圧力は常圧または減圧が選ばれ、芳香族ヒドロキシ化合物などの副生成物を除去しながら、溶融重縮合反応を行う方法が挙げられる。

【0039】溶融重縮合反応は、バッチ式または連続的に行うことができるが、製品の安定性などの観点から連続式で行うことが好ましい。反応は通常、温度、圧力条件を変化させた2段以上の多段工程で行われる。各段階の反応温度は、上記範囲内で反応生成物が溶融状態にあれば特に制限はなく、また反応時間は、反応の進行の程度により適宜定められるが、0.1～10時間で選ばれる。具体的には、第1段目の反応は常圧または減圧下で、温度は140～260℃、好ましくは180～240℃で、反応時間は0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間反応させる。ついで反応系の減圧度を上げながら反応温度を高め、最終的には2mmHg以下の減圧下、240～320℃の温度で重縮合反応を行う。

【0040】溶融重縮合反応を行う装置には特に制限がなく、槽型、管型または塔型のいずれの型式であってもよく、各種の攪拌翼を備えた縦型重合槽、横型1軸攪拌翼型または横型2軸攪拌翼型などの重合槽を使用することができる。溶融重縮合反応中の雰囲気は特に制限はないが、反応生成物の品質の観点から、窒素ガスなどの不活性ガス存在下または減圧下で行うのが好ましい。溶融重縮合反応終了後、製造された芳香族ポリカーボネート樹脂は通常、ペレットとして回収されるが、その際、生成した芳香族ポリカーボネート樹脂中に残存するモノマーや副生物などの低分子量成分を除去するために、ベルト式押出機で溶融混練しつつ強制的に揮発させて除去できる。芳香族ポリカーボネート樹脂(a)中の残存モノマーとしては、芳香族ジヒドロキシ化合物類、炭酸ジエステル類、これらの重縮合反応時の副生物および末端停止剤であるモノヒドロキシ化合物類が挙げられる。

【0041】芳香族ポリカーボネート樹脂(a)中に含まれるこれら残存モノマーは、合計量500ppm以下とする。残存モノマーが500ppmを超えると、接合部の接着強度が低下するので好ましくない。芳香族ポリカーボネート樹脂(a)中の残存モノマー量は、300ppm以下

がより好ましい。さらに、各残存モノマーの残存量としては、モノヒドロキシ化合物類が100ppm以下、芳香族ジヒドロキシ化合物類が100ppm以下、炭酸ジエステル類が300ppm以下であることが好ましい。

【0042】 熔融重縮合を行う際に触媒、特にアルカリ金属化合物類触媒を用いた場合には、エステル交換法ポリカーボネート中の残存触媒を、失活剤によって中和するのが好ましい。残存触媒を中和する失活剤としては、例えばイオウ含有酸性化合物類またはそれより形成される誘導体類が挙げられる。失活剤の使用量は、触媒のアルカリ金属化合物類の量に対して0.5～10当量の範囲が好ましく、特に好ましくは1～5当量の範囲である。生成する芳香族ポリカーボネート樹脂を基準とする場合には、通常1～100ppmの範囲であり、特に好ましくは1～20ppmである。

【0043】 イオウ含有酸性化合物類またはそれより形成される誘導体類の例としては、スルホン酸、スルフィン酸、硫酸またはそれらのエステル類であり、具体的にはジメチル硫酸、ジエチル硫酸、p-トルエンスルホン酸、そのメチル、エチル、ブチル、オクチルおよびフェニルエステル類、ベンゼンスルホン酸、そのメチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルおよびドデシルエステル類、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ナフタレンスルホン酸などが挙げられる。これらの化合物のうち、p-トルエンスルホン酸のエステルまたはベンゼンスルホン酸のエステル類が好ましく、これらの化合物は1種、または2種以上を併用することができ

る。

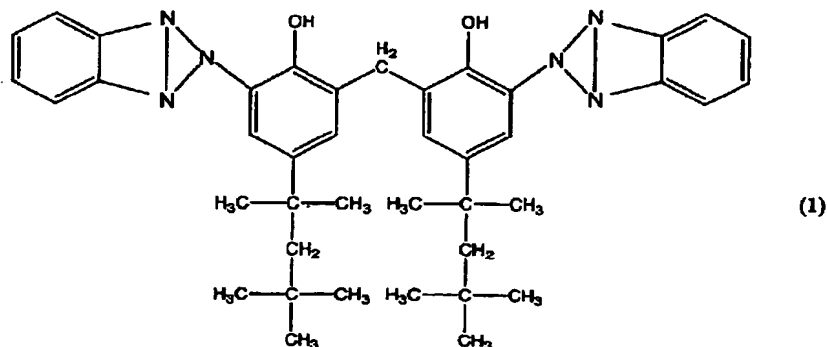
【0044】 上記失活剤を生成した芳香族ポリカーボネート樹脂(a)へ添加する方法は、特に限定されるものではなく、従来から知られている方法によることができる。例えば、上記の失活剤を直接または希釈剤で希釈して、熔融または固体状態にある生成した芳香族ポリカーボネート樹脂に添加し、混合する方法によることができる。具体的には重縮合反応器、反応器からの樹脂移送ライン、または押出機で熔融混練する際のいずれかで失活剤を添加することにより、芳香族ポリカーボネート樹脂に混合することができる。また、ミキサーなどで芳香族ポリカーボネート樹脂のペレット、フレーク、粉末などに失活剤を混合した後、押出機によって熔融混練する方法であってもよい。

【0045】 なお、本発明においては、ポリカーボネートに紫外線吸収剤、離型剤、着色剤等の各種添加剤を配合することもでき、ポリカーボネートの製造途中、又はペレット製造の前にこれらの添加剤を添加する場合もあり、一般にそれらの添加剤を含んだものを「ポリカーボネート」と称する場合があるが、本発明で規定する上記関係式の値は、これらの添加剤を全く含まないポリカーボネートについて求められるものである。

【0046】 本発明に用いられる紫外線吸収剤(b)は、下記構造式(1)に示されるベンゾトリアゾリルフェノール基を分子中に2個有する構造のものである。

【0047】

【化11】



【0048】 この紫外線吸収剤を用いることにより、成形性を阻害することなく、かつ透明性を損なうことなく、成形加工時において、紫外線吸収剤の昇華による金型汚染性を抑制することができる組成物を得ることができる。上記構造式を有する紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、旭電化工業(株)製「LA-31」(商品名)が挙げられる。

【0049】 本発明に用いられる紫外線吸収剤(b)の配合量としては、芳香族ポリカーボネート樹脂(a)100重量部に対して0.05～1重量部であり、好ましくは0.06～0.7重量部であり、さらに好ましくは0.07～0.4重量部である。

【0050】 次に本発明において必須成分として用いられる亜リン酸エステル系安定剤(c)(以下、単に「リン系安定剤」ということがある)としては、種々のものが使用し得るが、耐加水分解性が要求される組成物については、ペンタエリスリトール構造を有する亜リン酸エステル系安定剤の使用は、プレッシャークッカー試験(120℃, 100%RH, 5hr)後に、成形品が白濁する虞があり好ましくない。本発明において用いられる亜リン酸エステル系安定剤(c)としては、下記一般式(2)および/または下記一般式(3)に示される構造を有する亜リン酸エステル系安定剤が好ましいものとして用いられる。

【0051】

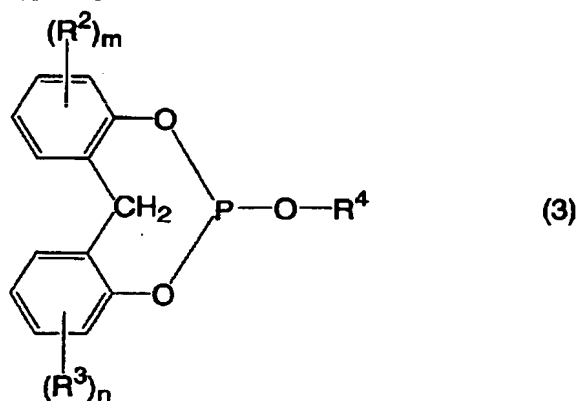
【化12】



(R^1 は、置換基を有してもよい炭素数 1~20 の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す)

【0052】

【化13】



($R^1 \sim R^4$ は、それぞれ置換基を有してもよい炭素数 1~20 の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表し、 m 及び n は、それぞれ 0~4 の整数を表す。)

【0053】上記一般式 (2) または (3) の構造を有する亜リン酸エステル系安定剤としては、例えば、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、トリス (エチルフェニル) ホスファイト及びトリス (ブチルフェニル) ホスファイトなどがあげられる。上記亜リン酸エステル系安定剤のうち、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイトが好ましい。

【0054】本発明において、亜リン酸エステル系安定剤 (c) の配合量としては、芳香族ポリカーボネート樹脂 (a) 100 重量部に対して 0.01~2 重量部である。配合量が 0.01 重量部より少ないと、安定剤としての効果が不十分であり、一方、2 重量部を超えて添加してもそれ以上の安定剤としての効果は得られない。亜リン酸エステル系安定剤の配合量は、0.02~1 重量部が好ましい。

【0055】上記リン系安定剤を用いることにより耐候性、耐衝撃性、透明性、色調安定性に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が得られるが、このリン系安定剤に加えて、さらにフェノール系抗酸化剤を配合することにより、さらなる耐候性、色調安定性が優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を得ることができる。

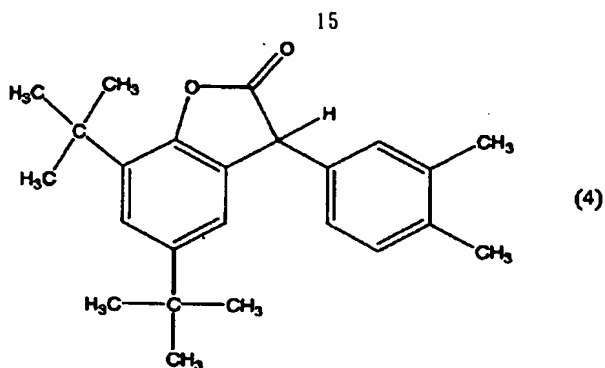
【0056】本発明において使用されるフェノール系抗酸化剤 (d) としては、特に制限はないがヒンダードフェノール系が好適に用いられる。代表的な例としてはペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、チオエチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4-ジメチル-6- (1-メチルペンタデシル) フェノール、ジエチル [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] ホスフォエート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''- (メシチレン-2, 4, 6-トリイル) トリ-p-クレゾール、4, 6-ビス (オクチルチオメチル) -o-クレゾール、エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3- (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロピオネート]、ヘキサメチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4- (4, 6-ビス (オクチルチオ) -1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ) フェノール等が挙げられる。上記のうちで、特にペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートが好ましい。これらのフェノール系抗酸化剤は、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社より商品名「イルガノックス 1010」及び「イルガノックス 1076」として市販されており、容易に入手することができる。

【0057】上記フェノール系抗酸化剤 (d) の配合量としては、(a) 芳香族ポリカーボネート樹脂 100 重量部に対して 0.01~2 重量部である。配合量が 0.01 重量部より少ないと、抗酸化剤としての効果が不十分であり、一方 2 重量部を超えて添加してもそれ以上の抗酸化剤としての効果は得られない。フェノール系抗酸化剤の配合量は上記範囲の中では、0.02~1 重量部が好ましい。

【0058】本発明においては、さらに下記構造式 (4) または (5) で表される構造を有するベンゾフラノ-2-オン型化合物 (e) を使用することができる。

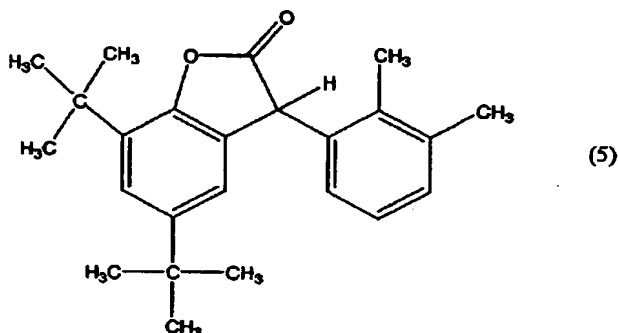
【0059】

【化14】



【0060】

【化15】



【0061】上記ベンゾフラノ-2-オン型化合物は、ポリマー中のアルキルラジカルを捕捉し、自動酸化反応を抑制する効果を有しており、かつ、成形加工時に黄変を抑える効果を有する特殊な化合物である。このベンゾフラノ-2-オン型化合物を、亜リン酸エステル系安定剤及びフェノール系抗酸化剤と併用することにより、大幅な加工安定性を改善することができる。本発明においては、上記構造式(4)または(5)で表される2種の混合物であってもよい。このようなベンゾフラノ-2-オン型化合物はチバ・スペシャリティー・ケミカルズ社から商品名「HP-136」として市販されている。亜リン酸エステル系安定剤及びフェノール系抗酸化剤とを組合わせたものとして、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社から商品名「イルガノックスHP2215」、「イルガノックスHP2225」、「イルガノックスHP2251」、「イルガノックスHP2921」、あるいは「イルガノックスHP2411」として市販されており入手が容易である。

【0062】ベンゾフラノ-2-オン型化合物(e)の配合量としては、芳香族ポリカーボネート樹脂(a)100重量部に対して、0.003~1重量部である。0.003重量部より少ない場合には、ポリマー中のアルキルラジカルを捕捉する効果、自動酸化反応を抑制する効果、かつ、成形加工時に黄変を抑える効果が不十分であり、1重量部を超えた量を添加しても、それ以上の上記に記した効果は得られない。ベンゾフラノ-2-オン型化合物の配合量は、0.005~0.5重量部が好ましく、さらに好ましくは0.007~0.1重量部で

ある。

【0063】本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法としては、特に制限はなく、例えば、(a)芳香族ポリカーボネート樹脂、(b)紫外線吸収剤、(c)亜リン酸エステル系安定剤、必要であれば(d)フェノール系抗酸化剤、さらに必要であれば(e)ベンゾフラノ-2-オン型化合物を一括熔融混練する方法、あるいは(a)芳香族ポリカーボネート樹脂、(b)紫外線吸収剤、(c)亜リン酸エステル系安定剤を予め混練後、必要であれば(d)フェノール系抗酸化剤、さらに必要であれば(e)ベンゾフラノ-2-オン型化合物を配合し、熔融混練する方法などが挙げられる。

【0064】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記の(a)~(e)成分以外に、離型剤、さらに必要であれば、顔料、染料などの添加剤を配合することができる。

【0065】離型剤としては、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステル、数平均分子量200~15,000の脂肪族炭化水素化合物、ポリシロキサン系シリコンオイルから選ばれた少なくとも1種の化合物等芳香族ポリカーボネート樹脂に使用されるものが用いられる。これらの中で、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルから選ばれた少なくとも1種が好ましく用いられる。

【0066】脂肪族カルボン酸としては、飽和又は不飽和の脂肪族モノカルボン酸、ジカルボン酸又はトリカルボン酸を挙げることができる。ここで脂肪族カルボン酸は、脂環式カルボン酸も包含する。このうち好ましい脂肪族カルボン酸は、炭素数6~36のモノ又はジカルボン酸であり、炭素数6~36の脂肪族飽和モノカルボン酸がさらに好ましい。このような脂肪族カルボン酸の具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラトリアコンタン酸、モンタン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸等を挙げることができる。

【0067】脂肪族カルボン酸エステルを構成する脂肪族カルボン酸成分としては、前記脂肪族カルボン酸と同じものが使用できる。一方、脂肪族カルボン酸エステルを構成するアルコール成分としては、飽和又は不飽和の1価アルコール、飽和又は不飽和の多価アルコール等を挙げることができる。これらのアルコールは、フッ素原子、アリール基等の置換基を有していてもよい。これらのアルコールのうち、炭素数30以下の1価又は多価の飽和アルコールが好ましく、さらに炭素数30以下の脂肪族飽和1価アルコール又は多価アルコールが好ましい。ここで脂肪族アルコールは、脂環式アルコールも包含する。

【0068】これらのアルコールの具体例としては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルア

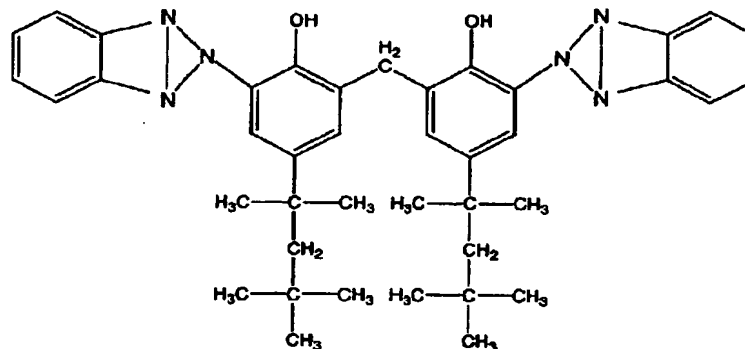
ルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、2, 2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等を挙げることができる。これらの脂肪酸カルボン酸エステルは、不純物として脂肪酸カルボン酸及び／又はアルコールを含有していてもよく、複数の化合物の混合物であってもよい。

【0069】脂肪酸カルボン酸エステルの具体例としては、蜜ロウ（ミリスルパルミテートを主成分とする混合物）、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸オクチルドデシル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリスステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートを挙げることができる。

【0070】該離型剤の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して5重量部以下であり、好ましくは1重量部以下である。5重量部を超えると耐加水分解性の低下、射出成形時の金型汚染等の問題があ

10

20



(1)

(2) 紫外線吸収剤-2: 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール

【0076】(3) リン系安定剤-1: 2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト

(4) リン系安定剤-2: 2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト

40

【0077】(5) フェノール系抗酸化剤: ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、商品名: IRGANOX 1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製

【0078】(6) ベンゾフラノ-2-オン型化合物: 下記構造式(4)で表される化合物、商品名: HP-136、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製

【0079】

る。該離型剤は1種でも使用可能であるが、複数併用して使用することもできる。

【0071】また、必要に応じて添加される顔料や染料は、従来から目的に応じて芳香族ポリカーボネート樹脂に適宜使用されるそれ自体公知のものが使用される。

【0072】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、紫外線吸収能にすぐれており、その他に透明性、金型汚染性、耐衝撃性などの諸物性に優れているので、特にメガネレンズの用途に適している。本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を用いてメガネレンズを製造する方法は、金型を用いた射出成形による製造方法等が挙げられる。

【0073】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、ポリカーボネート以外の原材料と樹脂組成物試験方法を次に示す。

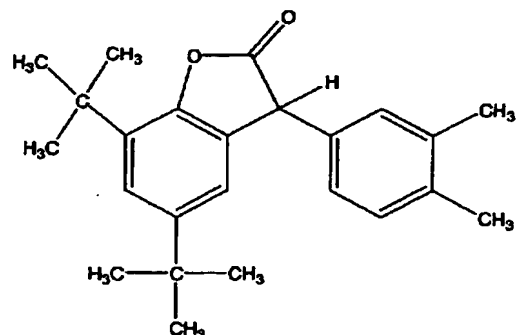
【0074】(1) 紫外線吸収剤-1: 下記構造式

(1) で表される紫外線吸収剤

【0075】

【化16】

【化17】



(4)

【0080】試験片の物性評価は次に記載のように行った。

【0081】(A) 曇価(Haze)及び黄変度(YI): 日本製鋼所製J-50EP成形機を用いて厚さ3mmのプレートを290℃で通常成形した。得られた成形品(プレート)について、曇価は濁度計NDH-20

50

00 (日本電色工業 (株) 製) で測定し、黄変度は分光式色彩計 SE-2000 (日本電色工業 (株) 製) で測定した。

【0082】 (B) 滞留成形後の ΔE , ΔYI : 日本製鋼所製 J-50EP 成形機を用いて、320℃-10分サイクルで厚さ 3mm のプレートを成形し、最初の 1 ショット目と 7 ショット目の色相を分光式色彩計 SE-2000 を用いて測定し、 ΔE , ΔYI を求めた。

【0083】 (C) UV カット波長: 日本製鋼所製 J-50EP 成形機を用いて、厚さ 2mm のプレートを 290℃ で通常成形した。得られた成形品 (プレート) を用いて分光光度計 UV-3100PC ((株) 島津製作所製) を用いて、JIS-K7361 に準拠して測定した。

【0084】 (D) 金型汚染性: 日精樹脂製 PS-40 成形機を用い、しずく型金型を用いて、成形温度 290℃ で 500 ショット連続成形し、終了後金型の付着物の有無について評価を行った。

○: 金型の付着物が少ない。△: 金型の付着物が多い。

×: 金型の付着物が非常に多い。

【0085】 (E) メガネレンズの耐衝撃性試験: レンズ、レンズ枠およびブリッジ部のフロントならびにパッド部が一体に成形されたゴーグル型金型で厚さ 2mm のレンズ部を有する保護メガネを成形後、直径 6cm、重さ 1.05kg の鉄球を 1.8m の高さから落下させる方法による落球衝撃試験を行って評価した。

○: 面衝撃試験で割れず。×: 面衝撃試験で割れ発生。

【0086】 (G) ポリカーボネートの粘度平均分子量

(Mv): ウベローデ粘度計を用いて、塩化メチレン中 25℃ の極限粘度 $[\eta]$ を測定し、次式より粘度平均分子量 (Mv) を求めた。 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (Mv)^{0.83}$

【0087】 (H) ポリカーボネートの末端 OH 基含有量: 四塩化チタン/酢酸法 (Makromol. Chem. 88 215 (1965) に記載の方法) により比色定量を行った。測定値は、ポリカーボネート重量に対する末端 OH 基の重量を ppm 単位で表示した。

【0088】 (J) 残留モノマー量: カラムに Waters 社製の μ -Bondersphere を使用し、溶媒としてアセトニトリルと酢酸水との混合液を使用し、UV 検出器を備えた高速液体クロマトグラフによって測定した。

【0089】 参考例 (芳香族ポリカーボネート樹脂の製造)

ビスフェノール A とジフェニルカーボネートとを原料とし、エステル交換触媒として炭酸セシウムをビスフェノール A 1 モルに対して 0.5×10^{-6} モル添加して、エステル交換反応を行い、末端水酸基濃度とモノマー残留量の異なる 3 種類の芳香族ポリカーボネート樹脂 (PC-1、PC-2、PC-3) を製造した。得られた 3 種類の芳香族ポリカーボネート樹脂が熔融状態にある間に、パラトルエンスルホン酸ブチル (失活剤) を 5ppm 添加した後、押出機で混練してペレット化した。得られた 3 種類の芳香族ポリカーボネート樹脂 (PC-1、PC-2、PC-3) についての分析値を表 1 に示す。

【0090】

【表 1】

	粘度平均分子量 (Mv)	末端水酸基濃度 (ppm)	残留モノマー量 (ppm)		
			モノマー化合物	炭酸ジエステル	芳香族モノマー化合物
PC-1	22000	440	58	223	24
PC-2	22000	790	51	141	82
PC-3	22000	580	116	418	93

【0091】 実施例 1~7、比較例 1~7

組成物の原料を表 2~3 に示す配合処方で、タンブラーにて 20 分混合後、40mm 単軸押出機にてシリンダー温度 290℃ でペレット化し、射出成形機にて、シリンダー温度 290℃ にて厚さ 3mm のプレートを通常成形及び 10 分間 320℃ で滞留させて成形し、耐候性及び

黄変度を評価した。また、上記したゴーグル型金型で厚さ 2mm のレンズ部を有する保護メガネを成形後、上記試験法により衝撃試験を行った。評価結果を表 2、表 3 に示す。

【0092】

【表 2】

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
PC-1	重量部	100	100	—	100	100	100	100
PC-2		—	—	100	—	—	—	—
紫外線吸収剤-1		0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
紫外線吸収剤-2		—	—	—	—	—	—	—
リン系安定剤-1		0.1	0.1	0.1	—	0.1	—	0.1
リン系安定剤-2		—	—	—	0.1	—	0.1	—
フェノール系抗酸化剤		—	—	—	—	0.03	0.03	0.03
ベンゾフラノ-2-型化合物		—	—	—	—	—	—	0.01
(3mm 厚)								
初期 Haze	%	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
初期 YI 値		1.3	2.0	2.1	1.3	1.2	1.2	0.8
320℃ 滞留成形 (3mm 厚)								
ΔE		0.20	0.30	0.30	0.20	0.20	0.20	0.15
ΔYI		0.15	0.20	0.20	0.15	0.12	0.12	0.10
UV カット波長(2mm 厚)	nm	376	384	384	378	378	376	376
金型汚染性		○	○	○	○	○	○	○
メガネレンズの耐衝撃性		○	○	○	○	○	○	○

【0093】

【表3】

	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
PC-1	重量部	—	100	100	100	100
PC-3		100	—	—	—	—
紫外線吸収剤-1		0.1	—	0.1	0.1	—
紫外線吸収剤-2		—	0.3	—	—	—
リン系安定剤-1		0.1	0.1	—	—	0.1
リン系安定剤-2		—	—	—	—	—
フェノール系抗酸化剤		—	—	0.03	—	—
ベンゾフラノ-2-型化合物		—	—	—	—	—
3mm 厚						
初期 Haze	%	0.25	0.17	0.17	0.17	0.17
初期 YI 値		2.0	1.8	2.2	2.8	1.0
320℃ 滞留成形 (3mm 厚)						
ΔE		0.23	0.7	0.3	0.35	0.14
ΔYI		0.2	0.4	0.25	0.27	0.10
UV カット波長(2mm 厚)	nm	376	378	376	376	300nm 以下
金型汚染性		○	△	○	○	○
メガネレンズの耐衝撃性		×	○	○	○	○

【0094】

【発明の効果】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、紫外線吸収能及び耐候性、金型汚染性、耐加水

分解性に優れ、耐衝撃性、耐熱性、色調安定性、透明性に優れており、特にメガネレンズ用途等に極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

タームコード (参考)

C 08 K 5/524

C 08 K 5/524

G 02 C 7/02

G 02 C 7/02

(72) 発明者 山崎 俊彦

Fターム(参考) 4F071 AA50 AC11 AC19 AE05 AF23

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

AF30 AF57 AH19 BA01 BB05

菱エンジニアリングプラスチックス株式会

BC07

社技術センター内

4J002 CG011 EJ038 EJ068 EL079

(72) 発明者 岡崎 一雄

EU166 EU188 EW048 EW067

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

FD037 FD039 FD056 FD078

菱エンジニアリングプラスチックス株式会

GP01

社技術センター内